

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 453 618** <sup>(11)</sup> <sup>(13)</sup> **C2**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C22B 34/12 \(2006.01\)](#)[C22B 1/04 \(2006.01\)](#)[C22B 3/04 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.05.2016)  
Пошлина: учтена за 3 год с 12.05.2012 по 11.05.2013(21)(22) Заявка: [2010119093/02](#), 11.05.2010(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.05.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.05.2010

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2011 Бюл. №  
32(45) Опубликовано: [20.06.2012](#) Бюл. № 17(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2334799 C1, 27.09.2008. US  
3202524 A, 24.08.1965. WO 95/28503 A1,  
26.10.1995. US 5885536 A, 23.03.1999. US  
5085837 A, 04.02.1992. GB 1568333 A,  
29.05.1980. NO 960917 B1, 10.01.2005.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности,  
Т.В.Маркс

(72) Автор(ы):

**Мальцев Геннадий Иванович (RU),  
Радионов Борис Константинович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина" (RU)****(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЬСОДЕРЖАЩЕГО ЛЕЙКОКСЕНОВОГО  
ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РУТИЛА****(57) Реферат:**

Изобретение относится к переработке лейкоксеновых флотоконцентратов, являющихся продуктом обогащения нефтеносных кремнисто-титановых руд, используемого для получения искусственного рутила. Способ включает отгонку нефтяной фракции в атмосфере инертного газа, размол и восстановительный обжиг минерального остатка с нефтекоксом. Затем проводят размол и сульфатизацию титансодержащего огарка олеумом и выщелачивание титансодержащих соединений водой. Техническим результатом является повышение химической активности (вскрываемости) концентрата, повышение содержания фазы аносовита в концентрате, увеличение рентабельности процесса за счет утилизации нефтяной фракции и отсутствия дополнительного расхода восстановителя при обжиге, снижение экологической опасности вследствие уменьшения температуры процессов восстановительного обжига и сульфатизации. 3 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 пр.

Изобретение относится к металлургии редких и рассеянных металлов, а именно к способам переработки трудновоскрываемых концентратов, в частности лейкоксеновых флотоконцентратов, являющихся продуктом обогащения нефтеносных кремнисто-титановых руд, используемого для получения искусственного рутила - сырья для производства титана хлорным способом и пигментного диоксида титана.

Технология получения искусственного рутила из кварц-лейкоксеновых концентратов состава, %: 56,3-59,6  $\text{TiO}_2$ ; 28,7-31,5  $\text{SiO}_2$ ; 0,7-1,1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2,8-3,9  $\text{FeO}$ ; 2,4-4,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,2-0,3  $\text{CaO}$ ; 0,8-1  $\text{MgO}$ ; 0,05-0,15  $\text{MnO}$ , является актуальной, так как отечественными и зарубежными рынками востребованы высококачественные минеральные титановые концентраты (прежде всего рутиловый), необходимые для производства титановых пигментов, металлического титана, титановых лигатур и сварочных электродов.

Известные пирометаллургические способы [1, 2] получения искусственного рутила из ильменита не применимы в случае использования лейкоксенового концентрата вследствие тонкого взаимного прорастания рутила с кварцем, достигающего 2-3 мкм: преобладающая масса зерен лейкоксена зеленовато-серой окраски снаружи покрыта рубашками или оторочками из тонкозернистого хлорит-кварцевого агрегата, местами содержащего сидерит; внутри зерен лейкоксена имеются включения (несколько микрон) кварца или пирита.

Известен способ щелочного автоклавного выщелачивания обожженного при 900-1000°C флотационного концентрата с получением богатых титаном продуктов, %: 71-80  $\text{TiO}_2$ , 12-2  $\text{SiO}_2$  [3]. При проведении дополнительной обработки обогащенного продукта соляной кислотой и последующей доводке его на концентрационном столе удается повысить содержание  $\text{TiO}_2$  в нем до 80-85%.

Недостатками данного способа являются: необходимость применения дополнительной операции (кислотного выщелачивания); значительный расход щелочного реагента (щелочь, сода) и большие объемы щелочных растворов (5-6  $\text{м}^3$  на 1 т  $\text{TiO}_3$ ) с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  (~110 г/дм<sup>3</sup>), не позволяющим утилизировать эти растворы (например, осаждением  $\text{CaSiO}_3$ ) с регенерацией используемого щелочного реагента.

Известен способ получения пигментного диоксида титана из лейкоксеновых концентратов состава, %: 45-50  $\text{TiO}_3$ ; 40-45  $\text{SiO}_2$ ; 1,5-3  $\text{Fe}_{(\text{общ})}$  по сернокислотной технологии, включающий восстановительный обжиг при температуре 1200-1350°C в течение 20-150 мин, измельчение обожженного концентрата до крупности 0,075 мм, смешивание с концентрированной серной кислотой, нагревание до 200°C и выдержку при этой температуре в течение 1,5 часов, охлаждение и выщелачивание водой [4].

К недостаткам данного способа следует отнести большую энергоемкость, экологическую опасность высокотемпературного процесса сульфатизации, использование сложного технологического оборудования.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ переработки нефтесодержащих лейкоксеновых концентратов, полученных при обогащении кремнисто-титановых руд Ярегского месторождения, включающий обжиг флотоконцентрата в присутствии добавок, охлаждение, измельчение и обогащение путем отделения зерен оксида титана от силикатов физико-химическим и/или механическим методами [5]. Перед обжигом нефтетитановый лейкоксеновый флотоконцентрат смешивают с топливными сорбционно-активными добавками для пропитывания нефтью из флотоконцентрата. Обжиг осуществляют путем фильтрационного горения в режиме сверхadiaбатического разогрева в реакторе шахтного типа. В качестве инертных добавок используют оборотные твердые модифицирующие добавки в виде огнеупорных материалов. Температуру обжига в зоне горения поддерживают в пределах 900-1300°C путем регулирования массовых долей загружаемых в реактор горючих и негорючих материалов и кислорода, подаваемого с газом-окислителем. Техническим результатом является повышение химической активности (воскрываемости) концентрата, повышение содержания рутильной фазы в концентрате, повышение рентабельности процесса за счет получения и использования продукт-газа для выработки тепла, электроэнергии и для собственных технологических нужд. Способ принят за прототип.

С существенными признаками изобретения совпадает следующая совокупность признаков: способ переработки титансодержащих концентратов для получения рутила, включающий восстановительный обжиг лейкоксеновых концентратов, дальнейшее охлаждение, измельчение и сульфатизацию обожженных концентратов при нагревании с последующим выщелачиванием водой сульфатизированного огарка.

Недостатками данного способа являются: необратимые потери нефти из нефтесодержащего концентрата вследствие ее глубокого выжигания; использование для обжига сложного технологического оборудования - реактора шахтного типа с различными температурными зонами (нагревания, сушки, пиролиза, горения, охлаждения); высокая энергоемкость процесса.

Технической задачей, решаемой заявленным изобретением, является переработка флотационных кварц-лейкоксеновых концентратов с целью получения искусственного рутила путем извлечения нефти из нефтесодержащего титан-кремнистого лейкоксенового флотоконцентрата, подготовка к более эффективному дальнейшему обогащению титан-кремнистого концентрата за счет осуществления благоприятных физико-химических, механических и фазовых превращений внутри концентрата при оптимальных условиях процессов его восстановительного обжига, сульфатизации и выщелачивания.

Техническими результатами заявленного изобретения являются:

- повышение рентабельности процесса переработки флотоконцентратов за счет выделения нефти в виде отдельной фракции;
- возрастание химической активности (вскрываемости) за счет увеличения содержания фазы аносовита в кварц-лейкоксеновых концентратах;
- отсутствие дополнительного расхода восстановителя при обжиге;
- снижение экологической опасности вследствие уменьшения температуры обжига минерального остатка и сульфатизации титансодержащего огарка.

Технический результат достигается тем, что способ переработки нефтетитановых лейкоксеновых концентратов для получения рутила включает возгонку нефтяной фракции в среде инертного газа (аргона) при температуре 800°C и охлаждение титан-кремнистых концентратов, а также дальнейшее измельчение и восстановительный обжиг титан-кремнистых концентратов при температуре 1100-1150°C в течение 50-60 мин, охлаждение, размол и сульфатизацию огарка олеумом при температуре 150°C в течение 50-60 мин, охлаждение сульфатизированного огарка и выщелачивание сульфата титана водой при температуре 90-95°C в течение 50-60 мин.

Проведенный заявителем анализ уровня техники, включающий поиск по патентным и научно-техническим источникам информации и выявление источников, содержащих сведения об аналогах заявленного изобретения, позволил установить, что заявитель не обнаружил источник, характеризующийся признаками, тождественными (идентичными) всем существенным признакам изобретения. Определение из перечня выявленных аналогов прототипа как наиболее близкого по совокупности признаков аналога позволило установить совокупность существенных по отношению к усматриваемому заявителем техническому результату отличительных признаков, изложенных в пунктах формулы изобретения. Следовательно, заявленное изобретение соответствует критерию «новизна».

Заявляемый способ переработки нефтетитанового лейкоксенового флотоконцентрата для получения рутила отвечает всем критериям патентоспособности.

Предлагаемое для патентной защиты изобретение имеет изобретательский уровень, т.к. его сущность для специалиста, занимающегося металлургией редких и рассеянных металлов, явным образом не следует из известного уровня техники, т.е. не выявлены решения, имеющие признаки, совпадающие с отличительными признаками заявляемого способа, а значит и не может быть подтверждена известность отличительных признаков на указанный заявителем технический результат.

Заявляемое изобретение является промышленно применимым, т.к. оно может быть использовано в производстве по своему прямому назначению, т.е. для переработки титансодержащих концентратов. Ни один признак, взятый в отдельности, ни вся совокупность признаков способа не противоречит возможности их применения в промышленности и не препятствует достижению усматриваемого заявителем технического результата.

Пример выполнения способа

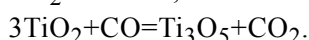
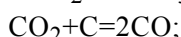
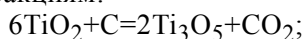
Переработке подвергался нефтесодержащий лейкоксеновый флотоконцентрат для получения рутила, поступающий с обогатительной фабрики, в виде пульпы следующего состава, мас. %: 46,6 - лейкоксеновый концентрат (минеральная фаза); 21,7 - нефть (органическая фаза); 31,7 - вода.

Для нормального протекания процесса возгонки нефти необходимо, чтобы влажность флотоконцентрата (68,2% - минеральная и 31,8% - органическая фазы) не превышала 1,5-2 мас. %, для чего пульпу отстаивали, декантировали воду, а твердую фазу просушивали до требуемого уровня влажности.

Возгонку нефти (100%) проводили в металлическом реакторе, обогреваемом газогорелочными устройствами, при температуре 800°C в течение 50-60 мин в атмосфере инертного газа (аргон). Конденсацию газообразных продуктов возгонки осуществляли с помощью холодильника при температуре 20°C. В результате были получены сконденсированные фракции нефти (81,5%), нефтекокс (15,1%) в составе минерального остатка и необратимые потери - несконденсированная газообразная компонента (3,4%).

Минеральный титансодержащий остаток состава, %: 39,6 TiO<sub>2</sub> (24 Ti); 41,1 SiO<sub>2</sub>; 1,75 Fe<sub>общ</sub>; S<sub>общ</sub> 1,1; C<sub>общ</sub> 5; C<sub>ТВ</sub> 4,8, размалывали на стержневой мельнице с периферической разгрузкой до крупности -2 мм.

Количество нефтекокса (4,8%) в составе минерального титансодержащего остатка после отгонки нефти достаточно для осуществления восстановительного обжига в наклонной вращающейся печи, который позволяет разрушить высший оксид - рутил (TiO<sub>2</sub>) до более растворимого низшего оксида - аносовита (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>), решетка которого, будучи более дефектной, является и более реакционноспособной, по суммарным реакциям:



Твердофазный перевод высших оксидов титана в низшие (степень разложения рутила  $\gamma=94,5-99\%$ ) происходит в заявляемом способе при более низких температурах ( $t=1100-1150^\circ\text{C}$ ) и за меньший промежуток времени ( $\tau=50-60$  мин), по сравнению с прототипом ( $t=1200-1350^\circ\text{C}$ ;  $\tau=20-150$  мин) (табл.1).

Показатели процесса восстановления рутила		
Температура обжига, °C	Содержание TiO <sub>2</sub> /Степень разложения TiO <sub>2</sub> , %	
	Флотоконцентрат ( $\tau=0,85-1$ ч)	Шихта ( $\tau=2-2,5$ ч)
20	40,3/0	40/0
900	4,7/88,3	8,8/78
1000	2,5/93,8	5,4/86,5
1100	0,4/99	2,7/93,3
1200	0,5/98,8	1,4/96,5
1300	0,6/98,5	1,45/96,4

Указанный результат достигается благодаря наличию на поверхности минерального титансодержащего остатка хемосорбированного нефтекокса из первичной нефтяной фракции, избирательно адсорбирующей на поверхности лейкоксенового концентрата и снижающей его химическую активность при флотационной обработке исходной кварц-лейкоксеновой руды состава, %: 90-93 минеральная фаза (песчаник), в том числе 16,3 лейкоксен; 8,4 сидерит; 75,3 кварц; 7-10 органическая фаза (нефть).

Полученный титансодержащий огарок размалывали на стержневой мельнице с периферической разгрузкой до крупности - 0,1 мм, смешивали с олеумом ( $\text{SO}_3 \geq 19\%$ ) при Т:Ж=1:(1-10), нагревали пульпу до 150°C и выдерживали в течение 50-60 мин в герметичном теплоизолированном аппарате, снабженном перемешивающим устройством, системами подогрева и утилизации газов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , пары воды) (табл.2).

Для сульфатизации аносовита ( $[\text{Ti}_3\text{O}_5]_m \cdot [\text{SO}_3]_n$ ), восстановленного из рутила, в заявляемом способе использовали олеум (ГОСТ 2184-77) вместо концентрированной серной кислоты, применяемой в прототипе.

Наличие в составе олеума 19-24% свободного серного ангидрида ( $\text{SO}_3$ ) позволило снизить температуру и продолжительность процесса сульфатизации аносовита в заявляемом способе ( $t=150^\circ\text{C}$ ;  $\tau=50-60$  мин) по сравнению с прототипом ( $t=180-200^\circ\text{C}$ ;  $\tau=90-120$  мин).

При химической обработке титансодержащего огарка дополнительно происходит разрушение структуры силикатов и образование их индивидуальной тонкодисперсной фракции, что способствует очистке зерен аносовита от сrostков.

После охлаждения пульпы выщелачивают сульфат титана водой при Т:Ж=1:(1-10) в течение 50-60 мин при температуре 90-95°C (табл.2).

Показатели степеней сульфатизации аносовита (α) олеумом и серной кислотой и выщелачивания сульфата титана (β) водой	
Соотношение Т:Ж	α/β, %

	Олеум ( $t_c=150^\circ\text{C}$ , $\tau_c=1$ ч)	Серная кислота ( $t_c=200^\circ\text{C}$ , $\tau_c=2$ ч)
1:1	99/54,5	97,5/53,7
1:2	99/69,3	97,5/68,3
1:3	99/81,2	97,5/80
1:4	99/91,1	97,5/89,7
1:5	99/97,8	97,5/96,3
1:10	99/98	97,5/96,5

Степень извлечения титана составляет не менее, %: 99 - в раствор; 98 - из лейкоксенового флотоконцентрата.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение технического результата, а именно наиболее эффективное разложение нефтесодержащего лейкоксенового концентрата для получения рутила с высоким извлечением сульфата титана в раствор.

Таким образом, заявляемый способ позволяет решить наиболее важные технические задачи при переработке нефтесодержащих флотоконцентратов для получения рутила:

- увеличить рентабельность процесса путем выделения нефти в виде отдельной фракции, пригодной для дальнейшего передела на нефтеперегонных заводах;
- повысить химическую активность (вскрываемость) за счет перевода рутила в фазу аносовита в кварц-лейкоксеновых концентратах при восстановительном обжиге;
- отказаться от дополнительного расхода восстановителя при обжиге;
- в процессе сульфатизации дополнительно разрушить структуру силикатов и очистить зерна аносовита от сростков;
- снизить температуру, продолжительность и, соответственно, степень экологической опасности при сульфатизации титансодержащего огарка.

#### Литература

1. Elger G.W., Kirby D.E. and Rhoads S.C. Producing Synthetic Rutile from Ilmenite by Pyrometallurgy Pilot Plant Studies and economic Evaluation / Rept. Invest. Bur. Mines U.S. Dep. Inter., 1976.
2. Титан / Под ред. В.А. Гарматы. М.: Металлургия, 1983. С.559.
3. Федорова М.Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремневой кислоты. В кн. Титан и его сплавы, в.9. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С.36-41.
4. Пат. 2001138 (РФ). Способ переработки лейкоксенового концентрата / Л.Ф.Алексеев, А.М.Берсенева, Н.А.Ватолин и др. 1991.
5. Пат. 2334799 (РФ). Способ переработки нефтетитановых лейкоксеновых концентратов / А.В.Аладьин, В.В.Пастихин, Г.В.Ардасов и др. 2007.

#### Формула изобретения

1. Способ переработки нефтесодержащего лейкоксенового флотоконцентрата для получения рутила, включающий восстановительный обжиг, измельчение, сульфатизацию, разложение и выщелачивание, отличающийся тем, что предварительно отгоняют нефтяную фракцию в атмосфере инертного газа при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 50-60 мин, при сульфатизации используют олеум, содержащий 19-24% свободного серного ангидрида ( $\text{SO}_3$ ) при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 50-60 мин.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве восстановителя при обжиге используют нефтекс после отгонки нефтяной фракции.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстановительный обжиг ведут при температуре  $1100-1150^\circ\text{C}$  в течение 50-60 мин.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что выщелачивание проводят водой при  $T:Ж=1:5$  в течение 50-60 мин при температуре  $90-95^\circ\text{C}$ .

#### ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **12.05.2013**

Дата публикации: [27.03.2014](#)